



Espacenet

Bibliographic data: JP 63501141 (T)

Polyester emulsion

Publication date: 1988-04-28

Inventor(s):

Applicant(s):

Classification:

- **International:** *B01F17/42; B01J13/00; C03C25/10; C08F299/04; C08J3/07; C08K5/06; C08L67/06; D06M15/507; D06M10/00; (IPC1-7): B01F17/42; B01J13/00; C03C25/10; C08F299/04; C08L67/06; D06M15/507*
- **European:** *C08J3/07; C08K5/06*

Application number: JP19860504930 19860912

Priority number (s): US19850789887 19851021

Also published as:

- [US 4616062 \(A\)](#)
- [WO 8702371 \(A1\)](#)
- [EP 0244430 \(A1\)](#)
- [EP 0244430 \(B1\)](#)
- [CA 1282523 \(C\)](#)
- [more](#)

Abstract not available for JP 63501141 (T)

Abstract of corresponding document: US 4616062 (A)

A cure stable polyester emulsion for use in an aqueous size composition has been developed for glass fibers produced for molded products having appearance surfaces known as Class A surfaces. The size contains a cure stable polyester emulsion and a static insensitive lubricant system. The resulting coated glass fibers are especially useful in improving processability and product uniformity of SMC applications.

Last updated: 26.04.2011 Worldwide Database 5.7.22: 92p

④ 公表特許公報(A)

昭63-501141

④公表 昭和63年(1988)4月28日

⑧Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 未請求	部門(区分) 2(1)
B 01 J 13/00		A-8317-4G			
B 01 F 17/42		8317-4G			
C 03 C 25/02		N-8017-4G※			(金 5 頁)

⑨発明の名称 ポリエステル乳濁液

⑩特 願 昭61-504930

⑪出 願 昭61(1986)9月12日

⑫翻訳文提出日 昭62(1987)5月27日

⑬国 際 出 願 PCT/US86/01875

⑭国際公開番号 WO87/02371

⑮国際公開日 昭62(1987)4月23日

優先権主張 ⑯1985年10月21日⑰米国(U S)⑱789887

⑲発 明 者 ブラノン ロバート クリフォ アメリカ合衆国 オハイオ州 43055 ニューアーク モール ス
ード トリート 613

⑳発 明 者 コールマン デヴィッド ア アメリカ合衆国 オハイオ州 43055 ニューアーク エッジミ
レン ドライヴ 53

㉑出 願 人 オウエンズ コーニング ファ アメリカ合衆国 オハイオ州 43659 トレドファイバークラス
イバークラス コーポレーション タワー 26
ン

㉒代 理 人 弁理士 中村 稔 外 4 名

㉓指 定 国 A U, B E (広域特許), D E (広域特許), F R (広域特許), I T (広域特許), J P, N L (広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. ノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノールで乳化された不飽和ポリエステル樹脂から実質的に硬化安定なポリエステル乳濁液。
2. 樹脂の重量を基にして2〜20重量%の範囲内の量の該エタノールを有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
3. 樹脂の重量を基にして2〜5重量%の範囲内の量の該エタノールを有する、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
4. ポリエステル樹脂がエチレン性不飽和ポリエステルおよび該ポリエステルと共重合可能なエチレン性不飽和単量体を含む、請求の範囲第1項記載のポリエステル乳濁液。
5. 不飽和ポリエステルがエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸酐水物およびグリコールまたは相当するエポキシドから製造される、請求の範囲第4項記載のポリエステル乳濁液。
6. ポリエステル樹脂が酸水フタル酸、酸水マレイン酸、プロピレングリコールおよびステレンから製造される、請求の範囲第4項記載のポリエステル乳濁液。

明 細 書

ポリエステル乳濁液

技 術 分 野

本発明はポリエステル乳濁液に関する。該乳濁液は成形コンパウンド中へ混合できるガラス繊維に対するサイズ組成物に向けられる。

背景技術

不飽和ポリエステルコンパウンドを熱可塑性樹脂および充填材と混合して使用して成形材料を製造することはよく知られている。熱および圧力下に成形するとき重合させるこれらの組成物を一般に充填材およびロービングから製造されたチョップドガラスと組合せてA級表面として知られる最小の不規則性または起伏を有する外観表面を有する成形物を生成させる。

そのような成形コンパウンド中の特性材としてチョップドガラスを使用することはよく知られている。チョップドガラスは鋼糸のストランドの形態に製造され、サイジングされ、ロービングに集束され、所望の長さに切断され、成形前に樹脂混合物に混合される。

サイジング剤は一般にポリエステル樹脂、溶剤、皮膜形成剤などを含有し、繊維ガラスに成形コンパウンドによって覆われる能力を与えるのに非常に重要である。これらのサイジング剤はまたサイジング剤の処理においてガラスを保護しまたガラス上に生ずるけいおよびフライの量の最小化に影響を与えるのに重要であり、けいおよびフライは成形物の外観表面に決定的な影響を有する。

サイジングしたガラス繊維は一般にシートモールドイングコンパウンド(SMC)およびバルクモールドイングコンパウンド(BMC)のための補強材として使用される。

発 明 の 開 示

本発明により我々はポリエステルを基にしたサイズ剤のために改良されたポリエステル乳剤を提供した。我々はこれらのサイズ剤のための低化安定ポリエステル乳剤を有する。生ずる配合物は非常に低い電気発生に配慮され、それは帯電防止性を低い相対湿度でも良好に作用させる。サイジングされたガラス繊維は、特にシートモールドイングコンパウンドにおける使用に適する。

本発明に有用な不飽和ポリエステルは典型的には1種またはそれ以上のエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸酐水物例えばマレイン酸またはフマル酸あるいは酸酐水物と、1種またはそれ以上のグリコール例えばエチレングリコールまたはプロピレングリコールとの、並びにときには小割合の他の芳香族または脂肪族のモノまたはジカルボン酸または酸酐水物および（または）他のモノまたはポリ-セドロキシル化合物のポリエステル化生成物を含む。それらはまた典型的には硬化のために不飽和ポリエステルと共重合できるエチレン性不飽和単体例えばスチレンを含む。

図面の簡単な説明

第1図は等価重量分計算結果により測定された界面活性剤の安定性を示すグラフである。

第2図は成形ケーキ中のアセトン溶解度を示すグラフである。

第3図は実施例Ⅰのサイズ剤から得られた静電気データを示す。

第4図は実施例Ⅱの対照サイズ剤から得られた静電気データを示す。

発明を実施する最良の形態

不飽和ポリエステルは主にエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸酐水物例えばマレイン酸または順水マレイン酸（それは通常、

そして殊ましくはポリエステル化中にマレ酸エステル形態に少くとも一部異性化される）とグリコール例えばエチレングリコールまたはプロピレングリコールあるいは相当するエポキシドとのポリエステル化生成物である。小分子割合の他の酸および（または）ヒドロキシル反応物は、望むならば一般に許容される濃度に従って混合することができる。例えば、硬化に含まれる付加共重合反応におけるポリエステル反応物はエチレン性不飽和ジカルボン酸または酸酐水物の小分子割合の代りにエチレン性不飽和を有しないジカルボン酸または酸酐水物を用いることにより低下させることができる。脂肪族または芳香族化合物を用いることができ、最も普通にはおそろくインフタ酸である。小分子割合の単官能性カルボン酸またはアルコール反応物もまた混合することができる。これらは生ずるポリエステルの反応性および他のサイズ成分とその相溶性の改良に役立つことができるだけでなく、またその酸価および（または）ヒドロキシル価その他の平均分子量とは関係に制御するために用いることができる。

低化安定性ポリエステル乳剤は、ニルモノノキシリ（エチレンオキシ）エタノールで乳化された普通の不飽和ポリエステルである。そのような物質の1つはGAF社からのイザパール(Isopal) CO-997である。この界面活性剤は乾膜中に劣化せず、またポリエステル樹脂の硬化を妨げない。

本発明は重要列を添えて近似的に、

次の実施例において用いた対照樹脂はポリオキシエチレンおよびポリオキシプロピレンのプロック共重合体で乳化した普通の不飽和ポリエステルである。そのような物質の1つはBASF社からのブルニッタ(Piersonic)（登録商標）P-77である。

本発明の低化安定性ポリエステル乳剤、オエニス・コーニング・ファイバークラス（Owens-Corning Fiberglass）社からのCX1717、および実施例Ⅱの対照ポリエステル乳剤、オエニス・コーニング・ファイバークラス社からのCX412はともにオエニス・コーニングE-400ポリエステル樹脂から調製される。E-400は順水フタル酸（26%）、順水エチレン酸（17%）、プロピレングリコール（28%）およびスチレン（27%）から製造された普通のポリエステル樹脂である。樹脂は本発明に対するCO-997に対し対照乳剤はP-77、並びに非常に少量のトルビドロキシノンおよびパーペンジキノリン剤剤である。

用いた乳化手順は次のとおりである。テラを備えたキヤリーにE-400樹脂を投入する。テラリーは樹脂を投入する前に動作させる。次いで界面活性剤（乳化剤）を加える。イザパールCO-997は追加的に流動性液体に加熱しなければならない。樹脂および界面活性剤を70°の高せん断および10のスイープ（sweep）で1時間混合する。次いで水を添加し、希望固分を達成する。処理が終わった後パッチを10分間混合し、次いで粒および団塊に対する試料をとる。団塊および粘度を水の添加により最終的に調整する。パッチが規格内にあると試料が承認される。

静電気不感化剤はコアラミンセトとポリエチレンイミンとの組合せである。我々はこの化学組成をポリエステルまたはPVC炭酸形成剤の硬化に影響を及ぼさないでSMC加工中

	重 量 %
硬化、安定性ポリエステル乳剤	50～55
ポリビニルセテート共重合体	40～45
水断酸	0～0.3
シラン	2～4
静電気不感化剤	0.05～2
ろう	0～3
水	残 部

を含む水性サイズ組成物に使用することができる。最終固形分は10～15%の範囲内にある。サイジング組成物は繊維（LO1）の重量の約0.2～3.0重量%に相当する乾膜サイズコーティングが繊維上に析出するように適用される。

好ましくはサイズ組成物は次の配合、

	重 量 %
硬化、安定性ポリエステル乳剤	51.5～53.5
ポリビニルセテート共重合体	41.5～43.5
水断酸	0～0.3
シラン	2～3
静電気不感化剤	0.05～1
ろう	0～2
水	残 部

により製造される。好ましくは最終固形分は11～14%の範囲内にある。サイジング組成物は繊維（LO1）の重量の約0.2～2重量%に相当する乾膜サイズコーティングが繊維上に析出するように適用される。

低けを得るために選択した。

サイズ剤のpHは典型的には2〜4の範囲内にあり、好ましくは3である。

実施例1

本発明のポリエステル乳濁液を用いたサイズ組成物は次の成分から調製した。

	重量%
酸化安定性ポリエステル乳濁液；	52.31
オーエンズ・コーニング・ファイバードラス社 からのCX1717	
ポリビニルアセテート共重合体；	42.80
ナショナル・スターチ (National Starch) 25-2828	
アーマタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン；	2.94
ユニオン・カーバイド (Union Carbide) A-174	
ココアミンアセテート；	0.25
アルカリル (Alkaryl) PF-710	
ポリエチレンイミン；エメリー (Emery) E760u	0.25
カルボワックス (Carbowax)；	1.45
ユニオン・カーバイド (Union Carbide) C-1000	
脱イオン水	残 部

固体は繊維 (LOI) の重量の約2重量%に相当した。

産業上の利用可能性

実施例II

実施例1のサイズ剤および実施例IIの対照サイズ剤は普通のサイズ剤製法により製造し、普通の適用技術を用いてガラスストランドに適用した。サイジングされたストランドの繊維組成物中の重合は常法により行なわれる。

本発明の実施に用いたガラス繊維は当業者によく知られた「E」ガラス繊維であることができるが、しかしそれに限定されない。そのような繊維は米国特許第2,334,981号に記載されている。

ガラス繊維のストランドはサイズ剤適用エプロン上のプッシュの途中の孔から供出するガラスの数値またはそれ以上の小径繊維、繊維をまとめてストランドに集団化するギヤザリグシムへ引くことにより製造される。このストランドは次いでトラバース機構および巻取りドラムに送られ、それが溶融ガラスを組く引張り作用を与え、ストランドをパッケージ中へコイルに巻く。繊維はサイズ剤アグリゲーションを通過するときに固く分離されているのでストランドに引合される前に繊維の表面が実質的に完全に被覆される。このサイズ剤は個々のフィラメントを滑らかに滑らかに作用し、フィラメントがサイズ剤により分離されなければ、屈曲点あるいは他の操作例はロービングまたはSMC配合中の他の接触表面上に引かれるときに傷つけない、破断する。

実施例IV

実施例1のサイズ剤および実施例IIの対照サイズ剤で被覆されたガラス繊維を次のように比較した。

第1図はイゲバル (Igebal) (登録商標) CO-997および

最終図形分は約14重量%であった。サイジング組成物は繊維 (LOI) の重量の約2重量%に相当する乾燥サイズコエーティングが繊維上に析出するように適用される。

実施例II (対照)

対照サイズ組成物は次の成分から調製した。

	重量%
普通のポリエステル乳濁液；	64.33
オーエンズ・コーニング・ファイバードラス412	
ポリビニルエチレン乳濁液；	15.20
エア・プロダクト (Air Products) A400	
ポリビニルアセテート共重合体；	13.98
ナショナル・スターチ25-2828	
アーマタクリルオキシプロピル トリメトキシシラン；	2.85
ユニオン・カーバイドA-174	
シラゾル (Cirrall) 185ANベラルグン酸	2.22
およびテトラエチレンベンタイン	
カルボワックス；	1.41
ユニオン・カーバイドC-1000	
脱イオン水	残 部

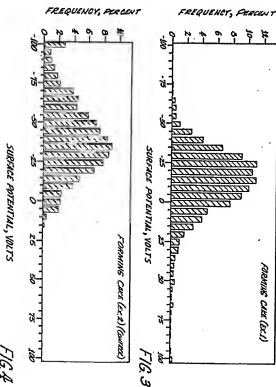
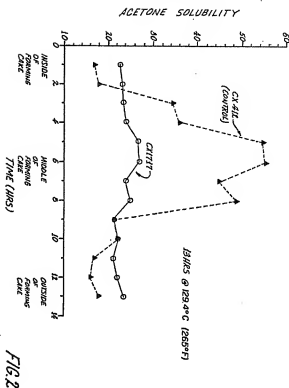
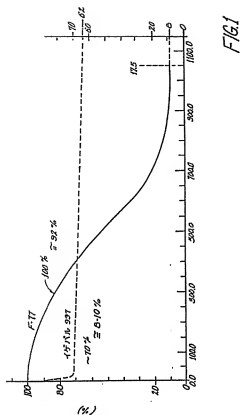
サイズ組成物中の固体パーセントは約13である。ストランド

対照PF-77界面活性剤の空気中の熱安定性を示す。本発明の界面活性剤は130°C (265°F) で17.5時間において約8〜10%の固体が減少するにすぎない。対照界面活性剤は同条件のもとで約92%の固体が減少した。

第2図は130°C (265°F) で13時間にわたって乾燥した本発明のサイジングしたガラス繊維と対照試品とを比較したアセトン溶解度を示す。本発明のサイズ剤は成形ケーキ中の繊維の位置において一様に低い溶解度を生じた。成形ケーキ中の硬化の均一性はPF-77と比較してCO-997界面活性剤の改良された熱安定性による。成形ケーキは後の仕上げ操作前のサイジングされたガラス繊維のストランドを示すのに用いるべきである。ポリエステル度形成剤の溶解度および硬化の制御におけるイゲバル (登録商標) 界面活性剤の有効性はこのデータから明らかである。

静電気特性は実施例1およびIIにおけるサイズ剤のそれぞれから作った成形ケーキで得られた。この試験において、成形ケーキから単一ストランドを定常速度により摩擦電気電流、静電電圧、静電電圧を測定する。発生および摩擦の機構はともにこの方法により確認される。測定電荷は同一成形ケーキの若干のストランドを含む対照試品とストランドに乾燥される。

実施例1およびIIに対する静電気データはそれぞれ第3図および第4図に示される。本発明の生成物は高帯電負表面電位の値を低下する。これは一層強い電荷分布および層間に近い電荷電圧を生ずる。これらの因子はともにSMC加工中の静電気性能を改良する。チャップマン表面の静電気電荷が低下され、チャップマンガラス間の均一性が改良される。



國際調查報告		International Questionnaire No. NYC/75 86/01375
1. ELABORATION BY FIELD OFFICE Written on separate continuation sheets, attach to:		
2. Reporting to Bureau from Office (FD-302 or FD-302a) (Type in full)		
NYC 67 86 259/64, C 00 J 3 1/5; C 00 L 87/084; C 03 C 23/02		
3. TITLE OF SUBJECT		
Subject: Confidential Source(s) 7		
4. IDENTIFICATION		
2nd⁶	C 00 F, C 00 J, C 00 L 3 1/5; C 03 C 23/06 N	
5. INFORMATION SOURCES		
Information furnished by the following Source(s):		
Is the Source not being furnished as requested in the Field Report? Justify?		
6. DISPOSITION OF INFORMATION		
Is the information furnished to the following:		
7. INFORMATION REQUESTED BY THE FIELD OFFICE		
8. INFORMATION REQUESTED BY THE BUREAU		
	9. INFORMATION REQUESTED BY THE BUREAU	10. INFORMATION REQUESTED BY THE BUREAU
11. COMMENTS		
12. SIGNATURES		
13. DATE OF REPORT		
14. DATE OF REPORT		
15. DATE OF REPORT		
16. DATE OF REPORT		
17. DATE OF REPORT		
18. DATE OF REPORT		
19. DATE OF REPORT		
20. DATE OF REPORT		
21. DATE OF REPORT		
22. DATE OF REPORT		
23. DATE OF REPORT		
24. DATE OF REPORT		
25. DATE OF REPORT		
26. DATE OF REPORT		
27. DATE OF REPORT		
28. DATE OF REPORT		
29. DATE OF REPORT		
30. DATE OF REPORT		
31. DATE OF REPORT		
32. DATE OF REPORT		
33. DATE OF REPORT		
34. DATE OF REPORT		
35. DATE OF REPORT		
36. DATE OF REPORT		
37. DATE OF REPORT		
38. DATE OF REPORT		
39. DATE OF REPORT		
40. DATE OF REPORT		
41. DATE OF REPORT		
42. DATE OF REPORT		
43. DATE OF REPORT		
44. DATE OF REPORT		
45. DATE OF REPORT		
46. DATE OF REPORT		
47. DATE OF REPORT		
48. DATE OF REPORT		
49. DATE OF REPORT		
50. DATE OF REPORT		
51. DATE OF REPORT		
52. DATE OF REPORT		
53. DATE OF REPORT		
54. DATE OF REPORT		
55. DATE OF REPORT		
56. DATE OF REPORT		
57. DATE OF REPORT		
58. DATE OF REPORT		
59. DATE OF REPORT		
60. DATE OF REPORT		
61. DATE OF REPORT		
62. DATE OF REPORT		
63. DATE OF REPORT		
64. DATE OF REPORT		
65. DATE OF REPORT		
66. DATE OF REPORT		
67. DATE OF REPORT		
68. DATE OF REPORT		
69. DATE OF REPORT		
70. DATE OF REPORT		
71. DATE OF REPORT		

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/US 86/01876 (SA 14561)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned International Search Report. The numbers are as contained in the European Patent Office EPO file on 11/12/86.

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family number(s)	Publication date
EP-A- 0181839	21/05/86	None	
US-A- 3440193	22/04/89	EP-A- 8606108 EP-A- 860335 EP-A- 1478092	07/11/86 17/05/86
DE-A- 2903022	11/07/80	None	
GB-A- 1434446	05/05/76	None	

For more details about this Annex
see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

第1頁の続き

⑩Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

C 08 F 298/04
C 08 L 67/06I 01
MSD
MSMA-6904-4J
B-6904-4J
6768-4L

// D 06 M 15/507

⑩発明者 ミラー デイヴィッド ジョー アメリカ合衆国 オハイオ州 43062 バタスカラ アスピン レ
ン サウスウエスト 42



INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification ⁴ : C08F 299/04, C08J 3/10 C08L 67/06 // C03C 25/02	A1	(11) International Publication Number: WO 87/ 02371 (43) International Publication Date: 23 April 1987 (23.04.87)
(21) International Application Number: PCT/US86/01875 (22) International Filing Date: 12 September 1986 (12.09.86) (31) Priority Application Number: 789,887 (32) Priority Date: 21 October 1985 (21.10.85) (33) Priority Country: US (71) Applicant: OWENS-CORNING FIBERGLAS CORPORATION [US/US]; Fiberglas Tower 26, Toledo, OH 43659 (US). (72) Inventors: BRANNON, Robert, Clifford ; 613 Moull Street, Newark, OH 43055 (US). COLEMAN, David, Alan ; 53 Edgemill Drive, Newark, OH 43055 (US). MILLER, David, George ; 42 Aspen Lane SW, Fatskala, OH 43062 (US).	(74) Agents: HUDGENS, Ronald, C. et al.; Fiberglas Tower 26, Toledo, OH 43659 (US). (81) Designated States: AU, BE (European patent), DE (European patent), FR (European patent), IT (European patent), JP, NL (European patent). Published <i>With international search report.</i>	
(54) Title: POLYESTER EMULSION (57) Abstract <p>A cure stable polyester emulsion for use in an aqueous size composition has been developed for glass fibers produced for molded products having appearance surfaces known as Class A surfaces. The emulsion consists essentially of an unsaturated polyester resin emulsified with nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol. The size contains this cure stable unsaturated polyester emulsion and a static insensitive lubricant system. The resulting coated glass fibers are especially useful in improving processability and product uniformity of SMC application.</p>		

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AT	Austria	FR	France	ML	Mali
AU	Australia	GA	Gabon	MR	Mauritania
BB	Barbados	GB	United Kingdom	MW	Malawi
BE	Belgium	HU	Hungary	NL	Netherlands
BG	Bulgaria	IT	Italy	NO	Norway
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Romania
BR	Brazil	KP	Democratic People's Republic of Korea	SD	Sudan
CF	Central African Republic	KR	Republic of Korea	SE	Sweden
CG	Congo	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CH	Switzerland	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CM	Cameroon	LU	Luxembourg	TD	Chad
DE	Germany, Federal Republic of	MC	Monaco	TG	Togo
DK	Denmark	MG	Madagascar	US	United States of America
FI	Finland				

1

-1-

5

D E S C R I P T I O NPOLYESTER EMULSION

10

TECHNICAL FIELD

This invention relates to polyester emulsions. The emulsions are intended for size compositions for glass fibers which may be incorporated into molding compounds.

BACKGROUND ART

15

The use of unsaturated polyester compounds in combination with thermoplastic resins and fillers to produce molding compositions is well known. These compositions, intended to polymerize when molded under heat and pressure, are generally combined with fillers and chopped glass, produced from roving, to produce molded products having appearance surfaces with a minimum of irregularities or undulations known as Class A surfaces.

20

The use of chopped glass as reinforcement in such molding compounds is well known. The chopped glass is produced in the form of individual strands which are sized, gathered into rovings, chopped to the desired length and incorporated into the resin composite prior to molding.

25

The sizes generally comprise a polyester emulsion base, a lubricant, film formers and the like and are extremely important in imparting to the reinforcing glass its ability to be wetted out by the molding compound. These sizes are also important in that they protect the glass in its handling subsequent to being sized and are influential in minimizing the amount of fuzz and fly which is produced on the glass, the fuzz and fly having a decided affect upon the appearance surface of the molded product.

30

35

-2-

1 The sized glass fibers generally are employed as reinforcement for sheet molding compounds (SMC) and bulk molding compounds (BMC).

DISCLOSURE OF INVENTION

5 According to this invention, we have provided an improved polyester emulsion for polyester-based sizes. We have a cure stable polyester emulsion for these sizes. The resulting formulation provides for very low static generation which allows antistatic methods to work better
10 even at low relative humidity. The sized glass fibers are particularly suitable for use in sheet molding compounds.

 Unsaturated polyesters useful in this invention typically contain a polyesterification product of one or more ethylenically unsaturated dicarboxylic acids or
15 anhydrides such as maleic or fumaric with one or more glycols such as ethylene or propylene glycol and, sometimes, minor proportions of other aromatic or aliphatic mono- or dicarboxylic acids or anhydrides and/or other mono- or polyhydroxyl compounds. They also typically contain an
20 ethylenically unsaturated monomer, such as styrene, copolymerizable with the unsaturated polyester for curing.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

 FIG. 1 is a graph showing surfactant stability as measured by isothermal thermogravimetric weight loss.

25 FIG. 2 is a graph showing acetone solubility through the forming cake.

 FIG. 3 shows electrostatic data obtained from the size of Example 1.

30 FIG. 4 shows electrostatic data obtained from the control size of Example 2.

BEST MODE OF CARRYING OUT THE INVENTION

 The unsaturated polyesters are primarily polyesterification products of an ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride such as maleic acid or
35 anhydride (which will ordinarily and preferably be at least partially isomerized to the fumarate form during the polyesterification) and a glycol such as ethylene or

-3-

- 1 propylene glycol or the corresponding epoxide. Minor molar proportions of other acid and/or hydroxyl reactants can be incorporated, if desired, according to generally accepted practice. For example, the reactivity of the polyester in
- 5 the addition copolymerization reaction involved in curing can be reduced by substituting a dicarboxylic acid or anhydride not having any ethylenic unsaturation for a minor molar proportion of the ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride. Either aliphatic or
- 10 aromatic substitutes may be employed, the most common probably being isophthalic acid. Minor molar proportions of monofunctional carboxylic acid or alcohol reactants can also be incorporated; these can serve not only to modify the reactivity of the resultant polyester and its compatibility
- 15 with other size components but can also be employed to control its acid and/or hydroxyl value independently of its average molecular weight.

The cure stable polyester emulsion is a conventional unsaturated polyester emulsified with

20 nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol. One such material is Igepal CO-997 from GAF. This surfactant does not degrade during drying and does not interfere with the cure of the polyester resin.

- This invention may be used in an aqueous size
- 25 composition comprising, approximately, on a weight percent basis:

	<u>Weight Percent</u>
Cure, stable polyester emulsion	50 - 55
Polyvinylacetate copolymer	40 - 45
30 Glacial acetic acid	0 - 0.3
Silane	2 - 4
Static insensitive lubricant	0.05 - 2
Wax	0 - 3
Water	Balance
35 Final solids content ranges from 10 to 15 percent. The sizing composition is applied so as to deposit a dried size	

-4-

- 1 coating on the fibers corresponding to about 0.2 to 3.0 weight percent of the weight of the fibers (LOI).

Preferably, the size composition is prepared according to the following formulation:

5		<u>Weight Percent</u>
	Cure, stable polyester emulsion	51.5 - 53.5
	Polyvinylacetate copolymer	41.5 - 43.5
	Glacial acetic acid	0 - 0.3
	Silane	2 - 3
10	Static insensitive lubricant	0.05 - 1
	Wax	0 - 2
	Water	Balance

- Preferably, final solids content ranges from 11 to 14 percent. The sizing composition is applied so as to deposit
 15 a dried size coating on the fibers corresponding to about 0.2 to 2 weight percent of the weight of the fibers (LOI).

- The control resin used in the following examples is a conventional unsaturated polyester emulsified with a block co-polymer of polyoxyethylene and polyoxypropylene.
 20 One such material is Pluronic^R F-77 from BASF.

- Both the cure stable polyester emulsion of this invention, CX1717 from Owens-Corning Fiberglas, and the control polyester emulsion of Example II, CX412 from Owens-Corning, are prepared from Owens-Corning E-400
 25 polyester resin. E-400 is a conventional polyester resin prepared from phthalic anhydride (26%), maleic anhydride (17%), propylene glycol (28%) and styrene (27%). The balance being CO-997 for the present invention versus F-77 for the control emulsion, and very small amounts of
 30 toluhydroquinone and p-benzoquinone inhibitors.

- The emulsification procedure that was used is as follows. The E-400 resin is charged to a mixer fitted with a chiller. The chiller is turned on before the resin is charged. Next, the surfactant (emulsifier) is added.
 35 Igepal CO-997 must be heated to a pourable liquid before adding. The resin and surfactant are mixed for 1 hour at a high shear of 700 and a sweep of 10. Water addition then is

-5-

- 1 carried out to achieve a desired solids content. After
process is complete, allow batch to mix ten (10) minutes
then take sample for particle size and solids. Solids and
viscosity are finally adjusted by water addition. When
5 batch is in specification, sample is ready.

The static insensitive lubricant is a combination
of cocoa amine acetate and a polyethyleneimine. We selected
this chemistry to obtain low fuzz during SMC processing
without affecting cure of the polyester or PVAC film
10 formers.

The pH of the size typically ranges from 2 to 4
and preferably is about 3.

Example I

- A size composition using the inventive polyester
15 emulsion was prepared from the following ingredients.

		<u>Weight Percent</u>
	Cure stable polyester emulsion; CX1717 from Owens-Corning Fiberglas	52.31
20	Polyvinylacetate copolymer; National Starch 25-2828	42.80
	Gamma-methacryloxy- propyltrimethoxysilane;	2.94
25	Union Carbide A-174	
	Cocoa amine acetate;	0.25
	Alkaril PF-710	
30	Polyethyleneimine; Emery 6760u	0.25
	Carbowax; Union Carbide C-1000	1.45
	Deionized water	Balance
35	Final solids content was about 14 weight percent. The sizing composition is applied so as to deposit a dried size	

-6-

- 1 coating on the fibers corresponding to about 2 weight
percent of the weight of the fibers (LOI).

Example II (Control)

- 5 A control size composition was prepared from the
following ingredients.

		<u>Weight Percent</u>
	Conventional polyester emulsion;	64.33
	Owens-Corning Fiberglas 412	
10	Polyvinylethylene emulsion;	15.20
	Air Products A400	
	Polyvinylacetate copolymer;	13.98
	National Starch 25-2828	
15	Gamma-methacryloxy-	2.85
	propyltrimethoxysilane;	
	Union Carbide A-174	
20	Cirrasol 185AEAN pelargonic	2.22
	acid and tetraethylenepentamine	
	Carbowax; Union Carbide C-1000	1.41
25	Deionized water	Balance

The percent solids in the size composition was about 13. The strand solids corresponded to about 2 weight percent of the weight of the fibers (LOI).

INDUSTRIAL APPLICABILITY

30

Example III

- The size of Example I and the control size of Example II were prepared by conventional size preparation methods and applied to the glass strand using conventional application techniques. The incorporation of the sized
35 strands into the resin composition is performed by conventional methods.

-7-

1 Glass fibers used in the practice of this invention can be, but are not restricted to, "E" glass fibers, well known to those skilled in the art. Such fibers are described in U.S. Patent No. 2,334,961.

5 Strands of glass fibers are produced by pulling several hundred or more tiny molten streams of glass which issue from holes in the bottom of a bushing over a size applying apron to a gathering shoe which groups the fibers together into a strand. This strand then proceeds to a
10 traverse mechanism and winding drum which provides the pulling action which attenuates the molten glass and coils the strand into a package. The fibers are individually separated at the time that they pass over the size applicator, so that the surfaces of the fibers are
15 substantially completely coated before they are drawn together into a strand. This size acts as a lubricant which separates the individual filaments, and if the filaments are not separated by the size, they will scratch each other and break as they are flexed and drawn over guide eyes or other
20 contact surfaces in subsequent operations such as roving or SMC compounding.

Example IV

 Glass fibers coated with the size of Example I and the control size of Example II were compared as follows.

25 FIG. 1 shows the thermal stability in air of Igepal^R CO-997 vs. control F-77 surfactant. The inventive surfactant only loses about 8 to 10% solids over 17.5 hours at 130°C (265°F). The control surfactant lost about 92% solids under the same conditions.

30 FIG. 2 shows the acetone solubility for the sized glass fibers of this invention vs. the control product dried over 13 hours at 130°C (265°F). The inventive size consistently had lower solubility at various positions through the forming cake. Consistency of cure through the
35 forming cake is due to the improved thermal stability of CO-997 surfactant relative to F-77. The forming cakes are terms used to identify strands of sized glass fibers prior

-8-

1 to further finishing operations. The effectiveness of the Igepal^R surfactant in controlling solubility and cure of the polyester film former is apparent from this data.

Electrostatic properties were obtained on forming
5 cakes made from each of the sizes in Examples I and II. In this test, a single strand from a forming cake is triboelectrically charged by a constant friction device and monitored for residual charge with an electrostatic probe. Both generation and dissipation mechanisms are characterized
10 by this method. The monitored charge is converted to a relative frequency histogram, which includes several strands from the same forming cake.

The static data for Examples I and II are shown in Figures 3 and 4, respectively. The inventive product
15 reduces the amount of highly charged negative surface potential. This results in a more narrow charge distribution and a nominal charge which is closer to zero. Both of these factors improve static performance during SMC processing. Static buildup on chopper surfaces is reduced,
20 and uniformity of the chopped glass bed is improved.

25

30

35

1

-9-

5

C L A I M S

1. Cure stable polyester emulsion consisting
10 essentially of an unsaturated polyester resin emulsified
with nonylphenoxypoly (ethyleneoxy) ethanol.

2. Polyester emulsion according to claim 1 having
an amount of the ethanol ranging from 2 to 20 weight percent
based on the weight of resin.

15 3. Polyester emulsion according to claim 1 having
an amount of the ethanol ranging from 2 to 5 weight percent
based on the weight of resin.

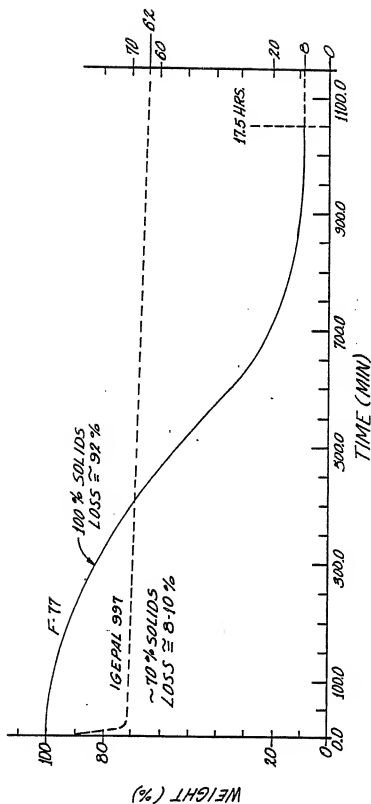
4. Polyester emulsion according to claim 1
wherein the polyester resin comprises ethylenically
20 unsaturated polyester and ethylenically unsaturated monomer
copolymerizable with the polyester.

5. Polyester emulsion according to claim 4
wherein the unsaturated polyester is prepared from
ethylenically unsaturated dicarboxylic acid or anhydride and
25 glycol or corresponding epoxide.

6. Polyester emulsion according to claim 4
wherein the polyester resin is prepared from phthalic
anhydride, maleic anhydride, propylene glycol and styrene.

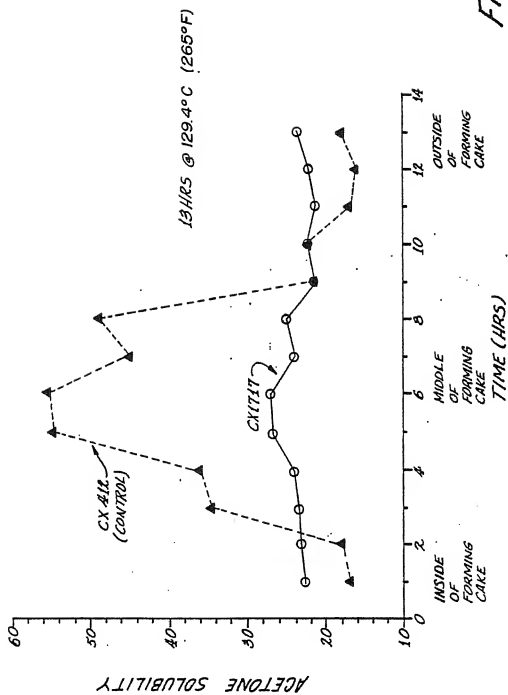
30

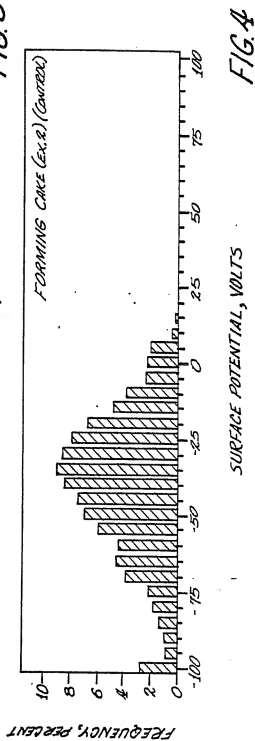
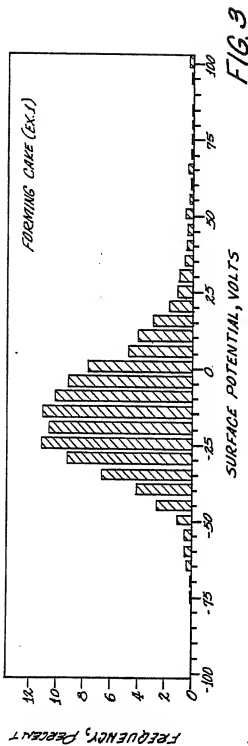
35



SURFACTANT STABILITY FIG1

FIG. 2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/US 86/01875

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) * According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
IPC ⁴ : C 08 F 299/04; C 08 J 3/10; C 08 L 67/06; // C 03 C 25/02		
II. FIELDS SEARCHED		
Minimum Documentation Searched ⁷		
Classification System	Classification Symbols	
IPC ⁴	C 08 F; C 08 J; C 08 L; C 03 C; D 06 M	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT⁹		
Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹⁰	Relevant to Claim No. ¹²
P,X	EP, A, 0181839 (SOGIMI) 21st May 1986, see claims 1-10; page 6, lines 8-16; examples 4-9	1-6
X	US, A, 3440193 (P.J. CAMPAGNA) 22 April 1969, see column 2, lines 3-35; column 3, line 3 - column 4, line 2; column 4, lines 17-57; examples 1-10	1-3
X	DE, A, 2903022 (BAYER) 31 July 1980, see claims	1-3
A	GB, A, 1434448 (OWENS-CORNING FIBERGLAS) 5 May 1976	

<p>* Special categories of cited documents: ¹⁰</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understate the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"Z" document member of the same patent family</p>		
IV. CERTIFICATION		
Date of the Actual Completion of the International Search 4th December 1986		Date of Mailing of this International Search Report 21 JAN 1987
International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE		Signature of Authorized Officer M. VAN MOL

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO.

PCT/US 86/01875 (SA 14541)

This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 11/12/86

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A- 0181839	21/05/86	None	
US-A- 3440193	22/04/69	NL-A- 6606104 BE-A- 680595 FR-A- 1478892	07/11/66 17/10/66
DE-A- 2903022	31/07/80	None	
GB-A- 1434448	05/05/76	None	

For more details about this annex :

see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82